DE198 02 781

Title: Quick identification of valuable objects by digital image analysis

Abstract:

A spectrum is produced for each image spot using an exiting light source (ALQ) the excitation spectrum of which can be tuned to different excitation frequencies. These collective absorption (if necessary filtered) emission spectra (AES) in the UV, VIS or IR which are recorded by means of photometric digital cameras simultaneously from different points of the work of art can be used to identify a work of art, along with age measurement, polarizing analysis and spectral data on varnishes. High spectral resolution is used during polarizing excitement or emission. Polarization measurements or fluorescence lifetime measurements of varnish fluorescence are also used.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 198 02 781 A 1**

(21) Aktenzeichen: 198 02 781.8
(22) Anmeldetag: 26. 1. 98
(43) Offenlegungstag: 29. 7. 99

(51) Int. Cl.[6]:
G 01 N 21/63
G 01 N 21/55
G 01 N 21/21
G 01 N 21/25
G 06 T 7/60
G 01 J 3/42
G 07 D 7/00

DE 198 02 781 A 1

(71) Anmelder:
Andresen, Peter L., Prof. Dr., 37127 Dransfeld, DE

(72) Erfinder:
gleich Anmelder

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 43 43 663 C1
DE 43 31 570 C2
DE 30 05 749 C2
DE 27 25 927 C2
DE 197 09 377 A1
DE 196 51 101 A1
DE 196 10 393 A1
DE 195 28 855 A1
DE 195 17 194 A1
DE 195 06 192 A1
DE 44 34 473 A1
DE 44 29 373 A1
DE 44 16 801 A1
DE 43 41 462 A1
DE 43 28 357 A1
DE 42 22 258 A1
DE 41 08 329 A1
DE 39 04 416 A1
DE 38 02 681 A1
DE 37 38 041 A1
DE 36 14 359 A1
DE 24 56 452 A1
US 55 28 363 A
US 53 69 481 A
US 49 61 646

SABLATNIG,Robert, BISCHOF,Horst: Strukturelle Beschreibung von kunstgeschichtlichen Protraitminiaturen, Mustererkennung 1994, 16. DAGM Symposium und 18. Workshop der ÖAGM, Wien, Springer-Verlag, S.220-229;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Schnelle Identifizierung von wertvollen Objekten durch digitale Bildanalytik

(57) Durch die Bestrahlung eines Gemäldes mit abstimmbarem Licht verschiedener Anregungsfrequenzen und gefilterte Registrierung der von dem Gemälde daraufhin ausgesandten Emission (bei verschiedenen Wellenlängen) mit photometrischen digitalen Kameras werden simultan Anregungs-Emissions-Spektren von vielen Punkten des Gemäldes bestimmt. Die AES Spektren im UV, VIS oder IR charakterisieren die von verschiedenen Malern verwendeten Substanzen. Die digitalen Bilder erlauben auch eine präzise geometrische Analyse der Gemälde und können auch ohne Analytik zur Identifizierung verwendet werden. Zusätzliche Maßnahmen zur Erhöhung der Selektivität sind Lebensdauermessungen und Polarisationsexperimente.

DE 198 02 781 A 1

Beschreibung

Unter wertvollen Objekten seien im Folgenden insbesondere Gemälde aber auch andere Kunstgegenstände, Geldscheine oder auch teure Briefmarken verstanden. Das Wort Gemälde wird im folgenden Text im Sinne von wertvollen Objekten gebraucht.

Beim Kauf und Verkauf von Gemälden spielt die sichere Unterscheidung zwischen Original und Fälschung eine entscheidende Rolle für den Preis. Die Erstellung einer Expertise über die Echtheit von Gemälden auf der Basis naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden ist aber oft teuer. Sie wird meist nur dann erstellt, wenn die Expertise wesentlich weniger kostet als das Gemälde selbst. Aus diesem Grunde werden Expertisen meist nur für Gemälde im Preisbereich von mehreren 10-Tausend Mark erstellt. Existieren von einem Maler mehr Fälschungen als Originale, so ist die Erstellung einer teuren Expertise nicht nur mit einem eventuellen, schmerzlichen Wertverlust (weil das Gemälde gefälscht ist) sondern auch noch mit den hohen Kosten für die Expertise selbst verbunden.

Es wird auch heute schon eine große Zahl verschiedener naturwissenschaftlicher Untersuchungsverfahren für die Untersuchung der Echtheit von Gemälden eingesetzt (M. Matteini, A. Moles, "Naturwissenschaftliche Untersuchungsmethoden in der Restaurierung", Callwey Verlag, München, 1990). Viele dieser naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden erfordern eine Entnahme von Proben und stellen somit einen ungewollten, zerstörerischen Eingriff dar. Sie erfordern zusätzlich einen erheblichen Zeitaufwand, so daß eine schnelle Kaufentscheidung schwierig ist. Darüber hinaus sind die Expertisen so teuer, daß sie nur in wenigen Fällen wirtschaftlich sinnvoll eingesetzt werden kann.

Der Erfindung am nächsten liegen vielleicht Verfahren bei denen ein Gemälde mit UV-Licht bestrahlt und das Gemälde im reflektierten Licht mit fotografischen Verfahren (bei denen auch spezielle Filme zum Registrieren der Bilder verwendet werden) untersucht werden. Im Vergleich zu der Erfindung haben diese Verfahren aber erhebliche Nachteile. Es wird keine fein abstimmbare Lichtquelle zur Beleuchtung verwendet und die Emission wird nicht hoch aufgelöst untersucht, d. h., es werden keine Anregungs- Emissions-Spektren verwendet. Auch haben Filme den erheblichen Nachteil, daß die Emissionsintensitäten nicht als Zahlen zur weiteren Analyse im Rechner zur Verfügung stehen.

Die Aufgabe der gegenwärtigen Erfindung ist eine kostengünstige, sichere und nicht zerstörerische Untersuchung, die eine Unterscheidung zwischen Original und Fälschung innerhalb kurzer Zeit erlaubt. Dieses geschieht durch eine Kombination von spektroskopischer Analytik und schneller digitaler Bildmeßtechnik. Mit einer abstimmbaren, schmalbandigen Beleuchtungsquelle wird ein Gemälde bestrahlt und das zurückgeworfene Licht mit einem abstimmbaren, schmalbandigen Filter über ein Objektiv auf einer photometrischen Meßkamera in 100.000-den von Bildpunkten gleichzeitig registriert. Der Vergleich verschiedener Gemälde erfolgt durch Vergleich die im Computer gespeicherten Zahlen.

Diese erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch die Anordnung in **Fig.** 1.

Eine schmalbandige Anregungslichtquelle (ALQ) liefert Licht in einem engen Frequenzbereich $\Delta\nu$ mit einer Mittenfrequenz ν_n. Mit diesem Licht wird ein Gemälde (G) in einem ausgewählten Ortsbereich des Gemäldes beleuchtet. Die Beleuchtung wird durch die mittlere Frequenz ν_n mit der die Anregung erfolgt (im Folgenden auch Anregungsfrequenz genannt), gekennzeichnet, obwohl ein endlicher Frequenzbereich für die Anregung verwendet wird.

Als Anregungslichtquelle kann ein abstimmbarer Laser verwendet werden. Es kann aber z. B. auch eine breitbandige Lichtquelle verwendet werden, hinter der sich ein Filter (FA) zur Selektion des Anregungslichtes befindet und nur einen engen Frequenzbereich $\Delta\nu$ um eine mittlere Frequenz ν_n durchläßt. Der Durchlaßbereich dieses Filters wird automatisch, d. h. vom Rechner aus gesteuert, eingestellt werden. Es sollen eine ganze Reihe verschiedener Anregungsfrequenzen verwendet werden. Der Frequenzbereich $\Delta\nu$ kann, je nach Anwendungsfall, verschieden breit gewählt werden.

Durch die Bestrahlung mit der Anregungslichtquelle werden im Gemälde entweder Substanzen (Pigmente, Farbstoffe, Firnis,. . .) zum Leuchten angeregt oder die Substanzen zeigen eine charakteristische Reflektion (durch frequenzselektive Absorption) bei bestimmten Frequenzen. Der Vorgang bei dem Substanzen zum Leuchten angeregt werden, wird im Folgenden "induzierte Emission" genannt.

Durch die Anregungslichtquelle wird eine Reihe verschiedenster Leuchterscheinungen induziert (Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Ramanstreuung, Rayleighstreuung). Falls kein "induziertes Leuchten" auftritt, so enthält das reflektierte Licht trotzdem die Information über die Absorption verschiedener Substanzen (s. u.).

Die aus der Anregung resultierende Emission wird über ein, auch im UV arbeitenden, Objektiv auf eine hochempfindliche, digitale UV- sensitive Meßkamera (MK) abgebildet.

Zwischen Gemälde und Meßkamera befindet sich ein Filter (FE), mit dem von der induzierten Emission nur ein schmaler Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ um eine zentrale Wellenlänge λ_m durchgelassen wird. Dieser Durchlaßbereich wird, vom Rechner gesteuert, variiert. Es werden eine ganze Reihe verschiedener Durchlaßbereiche eingestellt. Die Breite des Durchlaßbereiches kann ebenfalls, je nach Anwendung, variiert werden.

Bei der Anregungsfrequenz ν_n wird die Intensität I der induzierten Emission bei verschiedenen Wellenlängen λ_m gemessen (Emissionsspektrum). Das Emissionsspektrum hängt, insbesondere bei Anregung im tiefen UV, empfindlich von der Anregungswellenlänge ab.

Auf der Frontfläche der Meßkamera befinden sich "Pixel" in denen die Photonen des vom Gemälde zurückgeworfenen Lichtes in Elektronen umgewandelt werden. Da diese Pixel eine endliche Größe (z. B. 20×20 µm) haben, wird das auffallende Licht in dem Ortsbereich, den das Pixel abdeckt, integriert. Der Ortsbereich, in dem integriert wird, ergibt sich bei einer mit einem Bildverstärker intensivierten Kamera nur indirekt durch die Abbildung auf die CCD Kamera.

Je nach Intensität der Emission des vom Gemälde zurückgeworfenen Lichtes fallen verschiedene Zahlen von Photonen auf ein Pixel und liefern eine zur Intensität proportionale Zahl von Elektronen, die in dem Pixel gespeichert werden. Die dieser Zahl von Elektronen entsprechende Gesamtladung wird beim "Auslesen" nach Verstärkung präzise gemessen und mit einer bestimmten Intensitätsauflösung (Bittiefe) digitalisiert. Die resultierenden Zahlen werden im Speicher (S) gespeichert und sind ein präzises Maß für die Intensität I der Emission.

Die Größe der Pixel (z. B. 20×20 µm) bestimmt zusammen mit der Abbildungsoptik die Größe (Δx, Δy) des Ortsbereiches im Untersuchungsobjekt aus dem die Emission in einem Pixel integriert wird. Die Intensität I (i, j) der Emission aus dem Ortsbereich $[x_i, x_i + \Delta x] \times [y_j, y_j + \Delta y]$ des Gemäldes wird auf einem Pixel mit den Koordinaten (i, j) gesammelt (siehe **Abb.** 2). Als Beispiel sei eine CCD Kamera mit 1000×1000 quadratischen Pixeln von 20×20 µm

NSDOCID: <DE__19802781A1_I_>

Größe betrachtet. Ein digitales Bild besteht dann aus 1Mbyte Zahlen, mit z. B. 16 Bit Intensitätsauflösung. Bei einer 10-fachen Verkleinerung vom Objekt zur Kamera entspricht einem Pixel auf der Kamera ein Ortsbereich von 200 × 200 µm im Untersuchungsobjekt. Ein im Computer gespeichertes digitales Bild I (i, j) würde so einem Bildausschnitt von 20 × 20 cm im Gemälde entsprechen.

Bei Anregung mit der Frequenz ν_n wird also die Intensität I (i, j) der Emission für die Emissionswellenlänge λ_m gleichzeitig in allen Pixeln gemessen, digitalisiert und als Bild abgespeichert. Bei verschiedenen Anregungsfrequenzen ν_n und Emissionswellenlängen λ_m unterscheiden sich die Intensitäten I (i, j) = I (i, j; ν_n, λ_m) und damit die Bilder.

Im Folgenden ist an einem Beispiel beschreiben, wie die Bilder I (i, j; ν_n, λ_m) für verschiedene ν_n und λ_m bestimmt werden. Bei einer fester Emissionswellenlänge λ_m wird die Anregungsfrequenz ν_n variiert (n = 1, 2,. . ., N) und für jede Anregungsfrequenz ein Bild, repräsentiert durch die Intensität I (i, j), abgespeichert. Man erhält so für feste Emissionswellenlänge einen Satz von Bildern die nur durch die Anregungswellenlänge unterschieden sind. Dann wird diese Prozedur für verschiedene Emissionswellenlängen λm (m = 1, 2 M) wiederholt. Bei N Anregungsfrequenzen und M Emissionswellenlängen erhält man so N × M Bilder des Untersuchungsobjektes.

Im Computer werden die Emissionsintensitäten I als Matrix in der Form I (i, j, n, m) abgespeichert. Dabei läuft der Index i für die Orte längs der x-Achse (z.B: i = 1,. . ., I), j für die Orte längs der y- Achse (z.B: j = 1,. . .,J). Der Index n steht für die Anregungsfrequenz ν_n und läuft von 1 bis N. Der Index m steht für die Emissionswellenlänge λ_m und läuft von 1 bis M.

Nun kann für einen festen Bildpunkt (i, j) die Matrix I (n, m) als Bild dargestellt werden. Diese Matrix enthält dann für diesen Bildpunkt die Information (a) über das Emissionsspektrum bei N verschiedenen Anregungsfrequenzen und (b) über die Intensität, die sich für eine feste Emissionswellenlänge ergibt (Anregungsspektrum). Ein Satz von Daten I (n, m) für einen Bildpunkt (i, j) wird Anregungs- Emissions-Spektrum (AES) des Bildpunktes genannt.

Die Prozedur liefert einen Datensatz I (i, j, n, m), der für die Charakterisierung eines Gemäldes verwendet wird. Der Datensatz enthält ungeheuer viele Zahlen, aus denen für jeden einzelnen Bildpunkt ein AES Spektrum gewonnen werden kann. Die Größe der Matrix hängt davon ab wie groß die Auflösung für Orte, Anregungsfrequenzen und Emissionswellenlängen gewählt wird. Bei hoher örtlicher Auflösung wird die Zahl der Ortspunkte (i, j) sehr groß. Bei hoher spektraler Auflösung in der Anregung wird N sehr groß bei hoher spektraler Auflösung im Emission wird die Zahl M sehr groß.

Es kann in speziellen Fällen von Interesse sein den Datensatz zu erweitern. So können zusätzliche Unterscheidungsmerkmale für eine noch sichere Unterscheidung zwischen Original und Fälschung gewonnen werden.

So kann man z. B. für jeden Bildpunkt, für jede Anregungsfrequenz und für jede Emissionswellenlänge zusätzlich die Lebensdauer τ der Emission bestimmen (Lebensdaueranalyse). Dieses kann durch eine Anregung der Emission mit kurzen Lichtpulsen eines Lasers (z. B. abstimmbare psec- oder nsec- Laser) erfolgen. Dann kann die Lumineszenz (Fluoreszenz und Phosphoreszenz) auch zeitaufgelöst analysiert werden. Die Lebensdauer eines Farbstoffes liefert unter Umständen auch Informationen über die Umgebung des Farbstoffes (z. B. verwendetes Bindemittel). Es kann auch eine mögliche Phosphoreszenz von z. B. Farbstoffmolekülen erhalten werden und zur Erweiterung des Datensatzes herangezogen werden.

In einigen Fällen (z. B. Raman Streuung) kann das Verhalten gegenüber polarisierter Bestrahlung ($B_\perp$ und $B_\parallel$) und polarisiertem Nachweis ($I_\perp$ und $I_\parallel$) zur Charakterisierung des Gemäldes verwendet werden (Polarisationsanalyse). Dazu dienen in **Abb.** 1 die Polarisationsfilter PA (für Anregung) und PE (für die Emission).

Für die Anregung werden vorzugsweise (aber nicht nur) Frequenzen im UV Bereich (z. B. zwischen 25000 und 50000 cm^{-1}, d. h., Wellenlängenbereich 200–400 nm) verwendet, weil (1) die Rayleigh und Ramanstreuung im UV viel stärker ist als im Sichtbaren Bereich (2) wesentlich mehr Farbstoffe und Pigmente im UV zur Fluoreszenz angeregt werden können und (3) charakteristische Absorptionsspektren von Farbstoffen oft im UV Bereich liegen. Dabei können je nach Anwendung UV- Lampen oder auch UV-Laser verwendet werden. Bei der Verwendung von UV Lampen (z. B. Deuterium Lampe) wird die Anregungsfrequenz über spektrale Filter (z. B. Monochromator, dielektrische Spiegel, elektrooptische Filter,. . ..). Laser werden z. B. dann von größerem Interesse sein, wenn Lebensdauern bestimmt werden sollen.

Das Prinzip der Anregungs Emissions Spektren kann aber auch im Infraroten durchgeführt werden um den Datensatz zu erweitern. Im Infraroten haben viel Substanzen selektive Absorptionsspektren, die sich zur Identifizierung sehr gut eignen. In diesem Falle können die Bilder z. B. mit einer Infrarotkamera aufgenommen werden und mit Filtern im Infrarot (z. B. zirkular variable Filter) die Anregungswellenlänge und die Emissionswellenlänge variiert werden, so daß wiederum ein Datenfeld I (i, j, n, m) entsteht das zur Identifizierung verwendet wird. Im Infraroten sind aber andere Detektoren und andere Filter erforderlich. Auch hier werden die Daten digitalisiert, so daß der Datensatz einfach zur Identifizierung verwendet werden kann.

Im Folgenden werden einige Ausformungen der spektralen Filterung angegeben. Die spektrale Filterung kann z. B. mit verschiedenen Filtern (dielektrische Spiegel, optoakustischen Filter, Standardfiltersätzen, zirkular variable Filter im IR) oder auch mit Spektrometern erfolgen.

1. Dielektrische Spiegel.

Der Durchlaßbereich kann mit dielektrischen Spiegeln selektiert und variiert werden. Dabei wird der Durchlaßbereich durch Verkippen der dielektrischen Spiegel variiert. Für einen größeren Spektralbereich sind mehrere dielektrische Spiegel erforderlich.

2. Optoakustische Filter

Der Durchlaßbereich dieser Filter kann elektronisch über einen größeren Bereich variiert werden. Obwohl diese Filter im UV leider noch etwas teuer sind, eignen sie sich besonders wegen der einfachen Variation des Durchlaßbereiches.

3. Spektrometer

In diesem Falle ist es geschickter die Aufnahme der Daten I (i, j, n, m) anders zu gestalten: Die Anregungslichtquelle leuchtet eine Linie im Untersuchungsobjekt aus. Diese Linie wird auf den Eintrittsspalt eines ortstreu abbildenden Spektrometers abgebildet. Die Kamera befindet sich hinter dem Spektrometer in dessen Bildebene (Diese Anordnung ist auch als örtlich auflösender optischer Vielkanalanalysator bekannt). Das Bild auf der Kamera enthält dann die Emissionsspektren für verschiedene Orte längs der beleuchteten Linie, d. h., die Stärke der induzierten Emission I (i, j, n, m) für einen ganzen Bereich von Emissionswellenlängen Λ_m.

DOCID: <DE__19802781A1_I_>

Fest ist eine Ortsdimension (z. B. j fix) und die Anregungsfrequenz ν_n. Dieses sei durch festes j (j_f) und n (n_f) in I (i, j_f, n_f, m) angedeutet. In diesem Falle wird dann die Anregungsfrequenz n variiert und jeweils die Bilder I (i, j_f, n ,m) aufgenommen. Dann wird die nächste Linie im Bild durch die Anregungslichtquelle beleuchtet indem das Gemälde vertikal verfahren wird und die Prozedur wiederholt. Es entsteht wiederum ein Datensatz I (i, j, n, m), der für die Erstellung von AES verwendet werden kann.

Unterscheidungsmerkmale

Hier wird im Einzelnen diskutiert, welche Identifizierungsmerkmale sich aus dem Datensatz I (i, j, n, m) und seinen möglichen Erweiterungen ergeben. Die Möglichkeit der selektiven Identifizierung von Gemälden basiert darauf, daß verschiedene Maler für die Gemäldes verschiedene Substanzen verwendet haben und daß ein Maler, zumindest häufig ganz spezifische von anderen Malern nicht verwendete Substanzen verwendet hat. Die Substanzen sollen an Hand der AES Spektren unterschieden werden. Hat ein Fälscher andere Substanzen verwendet, so lassen sich diese Substanzen durch andere AES Spektren erkennen. Es muß also für einen Maler eine Bibliothek von AES Spektren erstellt werden, die charakteristisch für den Maler sind. Durch Vergleich mit den die Fälscher charakterisierenden AES Spektren soll die Echtheit überprüft werden. Es kann auch das AES Spektrum des Firnis, der zum Schutz des Gemäldes aufgebracht worden ist, zum Vergleich zwischen Original und Fälschung herangezogen werden.

Durch die Anregungslichtquelle wird eine Reihe verschiedenster Leuchterscheinungen induziert (Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Ramanstreuung, Rayleighstreuung) oder es ergeben sich durch Analyse des reflektierten Lichtes Absorptionsspektren.

Selektive Reflektion

Eine Substanz, die in einem Frequenzbereich selektiv absorbiert, führt dazu, daß dieser Frequenzbereich nicht so stark reflektiert wird. Die Absorptionsquerschnitte (=Absorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Wellenlänge) sind, insbesondere im IR oder im tiefen UV, charakteristisch für die verwendeten Substanzen. Die Messung der Absorptionspektren erfolgt dadurch, daß nur die Intensitäten I (i, j, n, m) ausgewertet werden, für die die Emissionswellenlänge λ_m mit der Anregungswellenlänge λ_a ($\lambda_a = c/\nu_a$) übereinstimmt. Aus dem Verhältnis der reflektierten zur eingestrahlten Intensität wird dann der Absorptionsquerschnitt bestimmt. Zur Identifizierung der Substanzen wird dann nur der Absorptionsquerschnitt verwendet.

Induzierte Fluoreszenz

Wir betrachten einen Farbstoff mit einem Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$, der z. B. im UV bei 250 nm einsetzt bis zu einem Maximum bei 220 nm zunimmt und dann wieder abfällt. Bei Bestrahlung mit der Anregungsfrequenz v ist die Intensität I des Aufleuchtens proportional zum Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$. Auf diese Weise spiegelt sich der Absorptionsquerschnitt in den gemessenen Daten wieder. Die Fluoreszenz ist bei Farbstoffen i.A. zum roten Spektralbereich verschoben. Der Einsatz des Emissionsspektrums hängt von der Anregungswellenlänge ab und kann zur Identifizierung verwendet werden. Bei Farbstoffen ist das Emissionspektrum allerdings oft unabhängig von der Anregungswellenlänge, weil die Moleküle in kurzer Zeit (psec) in den energetisch tiefsten S_1 Zustand relaxieren. Das Aufleuchten erfolgt dann nur von den unteren Energieniveaus in S_1.

Raman Streuung

Die Ramanstreuung liefert äußerst charakteristische Merkmale für analytische Zwecke, da die Emission gegenüber der Anregung um einen festen, für das streuende Molekül spezifischen, Energiebetrag verschoben ist. Beim Schwingungs-(Rotations-) Raman Effekt sind die Frequenzen der Emission um ein Schwingungs-(Rotations-) Quant gegenüber der Anregungswellenlänge verschoben. Jedes Farbstoffmolekül hat auf diese Weise seinen eigenen charakteristischen Fingerabdruck. Ein Vorteil der Raman Streuung ist, daß eine festfrequente Anregungsquelle verwendet werden kann, d. h. eine Abstimmung der Anregungslichtquelle nicht nötig ist. Die Raman Streuung ist allerdings so schwach, daß entweder starke Lichtquellen oder lange Meßzeiten erforderlich sind. Zusätzlich müssen wegen der Schwäche des Signals andere, störende Emissionen sorgfältig unterdrückt werden. Die Intensität der Strahlungsquelle muß auf jeden Fall so klein gehalten werden, daß keine Zerstörung des Gemäldes erfolgt. Die Ramanstreuung ist bei polarisierter Anregung oft stark polarisiert. Der Grad der Polarisation hängt stark von den Substanzen ab und kann als wichtiges Merkmal für die Identifizierung von Substanzen herangezogen werden (Depolarisationsanalyse).

Für die Analyse der Ramanstreuung ist eine hochauflösende Analyse der Emission (z. B. mit einem Echelle Spektrometer) sinnvoll.

Zweiphotonenmikroskopie

Bei Bestrahlung mit Licht im roten Frequenzbereich (z. B. 800 nm, d. h. etwa 12000 cm^{-1}) kann durch die simultane Absorption von zwei Photonen ein 24000 cm^{-1} hoch liegender Zustand im Farbstoffmolekül angeregt werden, der dann Emission im Wellenlängenbereich unterhalb von 800 nm zeigt.

Durch Fokussierung eines fsec Lasers kann man die Leistungsdichte (z. B. TiSa Laser) so hoch treiben, daß Zweiphotonen Übergänge in einem engen Ortsbereich unter 1 µm Durchmesser gesättigt werden. Mit diesem Verfahren ist es z. B. gezielt möglich in mehreren 100 µm Tiefe unterhalb des Firnis gezielt die Fluoreszenz von Farbstoffen anzuregen und eine Anregung des Firnis selbst zu vermeiden. Mit der Zweiphotonen mikroskopie oder Spektroskopie kann das Gemälde unter Umständen, insbesondere bei Verwendung langer Wellenlängen (IR), auch in verschiedenen Tiefen analysiert werden.

Verwendung von Lebensdauermessungen zur Erhöhung der Selektivität

Bei der Fluoreszenz und Phosphoreszenz ist die Dauer des Aufleuchtens ein charakteristisches Merkmal für verschiedene Substanzen. Da bei der Raman und Rayleighstreuung das Aufleuchten instantan, bei der Fluoreszenz und Phosphoreszenz aber zeitlich verzögert ist, können sie durch die Messung voneinander unterschieden werden. Die Lebensdauern können mit gepulsten Lichtquellen (z. B. psec- oder fsec Lasern) und Kameras mit kurzen Verschlußzeiten (bis hinunter zu 0.1 nsec) bestimmt werden.

Ein großer Vorteil der Ramanstreuung, u. a. für die Unterdrückung der Firnisfluoreszenz, ist die Nähe der Emissionswellenlänge zur Anregungswellenlänge. Bei fast allen Farbstoffen ist die Emission gegenüber der Anregung erheblich verschoben, so daß Raman Streuung von Fluoreszenz deutlich unterschieden werden kann. Auf diese Weise können

ISDOCID: <DE__19802781A1_I_>

charakteristische Raman Spektren von unter dem Firnis liegenden Farbstoffen gewonnen werden.

Verwendung von Polarisationstechniken zur Erhöhung der Selektivität

Sowohl die Raman als auch die Rayleigh Streuung liefert große Polarisationseffekte. Obwohl Fluoreszenz, im Gegensatz zur Raman oder Rayleigh Streuung, nur kleine Polarisationseffekte aufweist, können diese bestimmt und zur Identifizierung herangezogen werden.

Kombination von Lebensdauer und Polarisation

Für viele Farbstoffe ist bekannt, daß die Polarisation des emittierten Lichtes stark von dem Zeitpunkt zu dem nach der Anregung gemessen wird abhängt. Die Analyse der Polarisation für verschiedene Zeitpunkte nach der Anregung stellt daher ein zusätzliches nützliches Merkmal für die Identifizierung dar.

Unterdrückung der Firnisfluoreszenz

Die Bestimmung von AES Spektren der verwendeten Substanzen kann schwierig sein, wenn der über den Substanzen liegende Firnis intensiv fluoresziert, so daß die Emission von den unter dem Firnis liegenden Substanzen so schwach ist, daß sie von der Fluoreszenz des Firnis dominiert wird.

Da die Firnisfluoreszenz aber in allen Bildpunkten das gleiche AES Spektrum haben wird, kann man durch Vergleich verschiedener Bildpunkte die AES Spektren des Firnis bestimmen. Die gemessenen AES Spektren setzen sich dann additiv aus den ortsunabhängigen AES Spektren des Firnis $I_F(n, m)$ und den AES Spektren $I_U(i, j, n, m)$ der unter dem Firnis liegenden Substanzen zusammen: $I(i, j, n, m) = I_F(n, m) + I_U(i, j, n, m)$. Aus vielen Punkten des Gemäldes wird die Firnisfluoreszenz ermittelt und für jeden Ortspunkt (i, j) von den Bildern gemessenen Bildern I (i, j) abgezogen, so daß man die AES Spektren $I_U(i, j, n, m)$ der unter dem Firnis liegenden Substanzen ermitteln kann.

Erfolgt die Fluoreszenz des Firnis mit einer anderen Lebensdauer als die Fluoreszenz der darunter liegenden Schichten, so wird die Emission vorzugsweise in einem Zeitbereich untersucht, für den die Firnisfluoreszenz minimal und die Farbstoffluoreszenz maximal ist. Auch so kann selektiv zwischen Firnis und darunter liegendem Farbstoff unterschieden werden und die Firnisfluoreszenz selektiv ermittelt werden. Eine hohe spektrale Auflösung in Anregung und Emission kann ebenfalls von Vorteil sein, wenn ein Firnis auf einem Gemälde sehr intensive Fluoreszenz unter UV Bestrahlung zeigt. So kann die Anregungswellenlänge so gewählt werden, daß eine minimale Fluoreszenz vom Firnis ausgeht. Bei hoher spektraler Auflösung in Emission entfällt auf einen kleinen Wellenlängenbereich u. U. nur ein kleiner Bruchteil der breitbandigen Firnisfluoreszenz aber viel Emission der darunter liegenden Substanzen.

Schädigung von Gemälden durch zu intensive UV Strahlung

Wenn Befürchtungen bestehen, daß ein Gemälde durch UV Strahlung zu stark belastet wird, sollten extrem empfindliche (z. B. durch Bildverstärker intensivierte) Kameras in Verbindung mit schwacher Beleuchtung verwendet werden.

Digitale Erfassung der Geometrie

Da mit dem hier vorgeschlagenen Verfahren, neben den analytischen Aspekten, die Bilder ohnehin digitalisiert werden, wird auch die Geometrie der Gemälde im Computer gespeichert. Auf diese Weise kann z. B. die geometrische Anordnung verschiedener Objekte auf dem Bild relativ zueinander sehr präzise vermessen werden. Zur meßtechnischen Erfassung eines Originals kann die Ortsauflösung mit guten Objektiven bis zu etwa 1bm herab getrieben werden. Dieses erfordert einen erheblichen Aufwand an digitaler Datenaufnahme und verarbeitung, die mit modernen Computern aber problemlos möglich sind. Da die CCD Kamera im angegebenen Beispiel 1000 × 1000 Pixel hat, wird auf dem Gemälde in diesem Falle nur ein Bildausschnitt von 1 × 1 mm von der Kamera erfaßt. Die hochortsauflösende Analyse eines Gemäldes von nur 10 × 10 cm Größe erfordert dann die Aufnahme von 10^4 CCD Bildern.

Hat man ein Original einmal digital analytisch vermessen, d. h., einen Datensatz I (i, j, n, m) erstellt, so kann dieser Datensatz später anderen Nutzern (z. B. über Internet) zur Verfügung gestellt werden. Will man, irgend wo auf der Welt, ein Gemälde auf seine Echtheit überprüfen, so kann man mit dem Verfahren einen Datensatz I (i, j, n, m) für das Gemälde bestimmen und den Datensatz mit dem Datensatz des Originals vergleichen.

Nicht nur bei einer extremen Ortsauflösung von 1 µm sondern schon im 100 µm Bereich kann über eine digitale geometrische Erfassung des Gemäldes eine charakteristische Analyse der Pinselführung erfolgen. Dabei muß allerdings die Pinselführung für den Maler vorher (an Hand von Originalen) über Mustererkennung erfaßt werden.

Wichtig ist bei der Erfassung des Datensatzes, daß die Beleuchtung unter bekannten Bedingungen erfolgt. So sollte die ortsaufgelöste Beleuchtungsstärke für die verschiedenen Anregungsfrequenzen bekannt sein und die photometrische Kamera absolut geeicht sein. Auf diese Weise kann auch nicht nur die relative Intensität sondern auch die Absolutintensität der Emission bei verschiedenen Wellenlängen als Unterscheidungsmerkmal verwendet werden. Die Intensität des Aufleuchtens eines Farbstoffes hängt nämlich auch von der Umgebung des Farbstoffmoleküls ab (Quenchen der Fluoreszenz). Eine Einbettung von Farbstoffen in andere Trägermaterialien führt u. U. auch zu unterschiedlichen AES Spektren.

Die Beleuchtung unter verschiedenen Einfallswinkeln liefert, z. B. bei starker Strukturierung, zusätzliche Informationen über das Gemälde und soll daher in kritischen Fällen durchgeführt werden.

Patentansprüche

1. Meßanordnung zur schnellen Identifizierung von wertvollen Objekten durch digitale Bildanalytik, **dadurch gekennzeichnet**, daß für jeden Bildpunkt des Gemäldes ein Anregungs- Emissions- Spektrum ermittelt wird und die Gesamtheit der AES Spektren aus verschiedenen Bildpunkten zur Identifizierung des Gemäldes verwendet wird.
2. Meßanordnung zur schnellen Identifizierung von wertvollen Objekten durch digitale Bildanalytik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lebensdauermessung als zusätzliches Merkmal zur Identifizierung des Gemäldes verwendet wird.
3. Meßanordnung zur schnellen Identifizierung von wertvollen Objekten durch digitale Bildanalytik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Polarisationsanalyse als zusätzliches Merkmal zur Identifi-

)OCID: <DE__19802781A1_I_>

zierung des Gemäldes verwendet wird.

4. Meßanordnung zur schnellen Identifizierung von wertvollen Objekten durch digitale Bildanalytik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die AES Spektren des Firnis bestimmt und zur Identifizierung verwendet werden.

5. Meßanordnung zur schnellen Identifizierung von wertvollen Objekten durch digitale Bildanalytik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine höhere spektrale Auflösung in der Anregung oder in der Emission eingesetzt wird oder, daß die Polarisation oder die Lebensdauer zur Unterdrückung der Firnisfluoreszenz genutzt werden.

6. Meßanordnung zur schnellen Identifizierung von wertvollen Objekten durch digitale Bildanalytik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß tiefenaufgelöste Zwei (oder Mehr-) Photonen Spektroskopie oder Mikroskopie zur Bestimmung der AES Spektren verwendet wird.

7. Meßanordnung zur schnellen Identifizierung von wertvollen Objekten durch digitale Bildanalytik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für jeden Bildpunkt des Gemäldes die Reflektion bei der Anregungswellenlänge gemessen wird und zur Identifizierung des Gemäldes verwendet wird.

8. Meßanordnung zur schnellen Identifizierung von wertvollen Objekten durch digitale Bildanalytik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erfassung der AES Spektren der unter dem Firnis liegenden Substanzen die AES Spektren des Firnis abgezogen werden.

9. Meßanordnung zur schnellen Identifizierung von wertvollen Objekten durch digitale Bildanalytik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine zeitaufgelöste Analyse der Polarisation zur Identifizierung des Gemäldes verwendet wird.

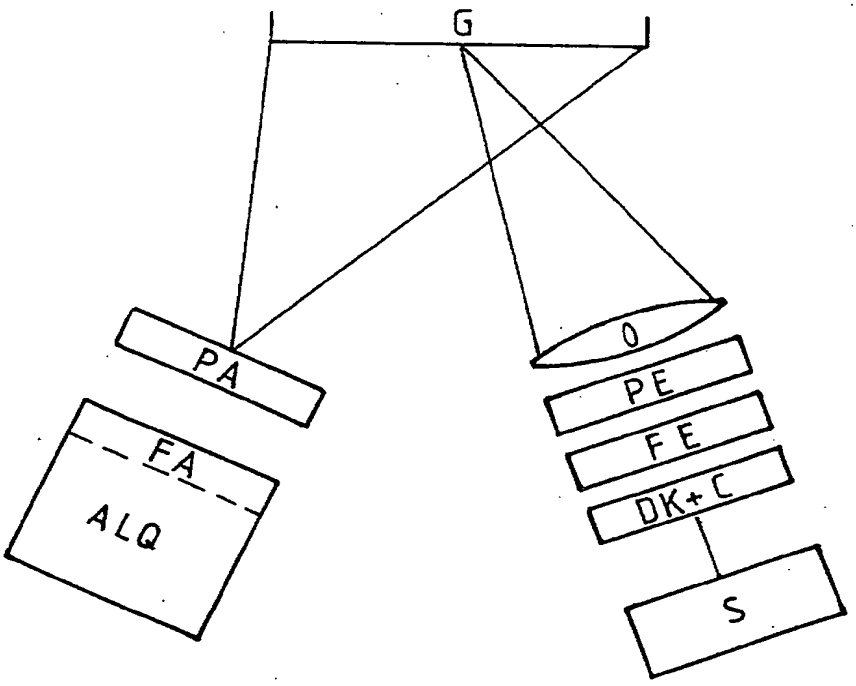
10. Meßanordnung zur schnellen Identifizierung von wertvollen Objekten durch digitale Bildanalytik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch die digitale Erfassung der Geometrie z. B. auch Mustererkennung, Abstandsmessungen und die Tiefe von Reliefstrukturen zur Identifizierung des Gemäldes verwendet wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

INSDOCID: <DE__19802781A1_I_>

Nummer: DE 198 02 781 A1
Int. Cl.[6]: G 01 N 21/63
Offenlegungstag: 29. Juli 1999

Fig.1

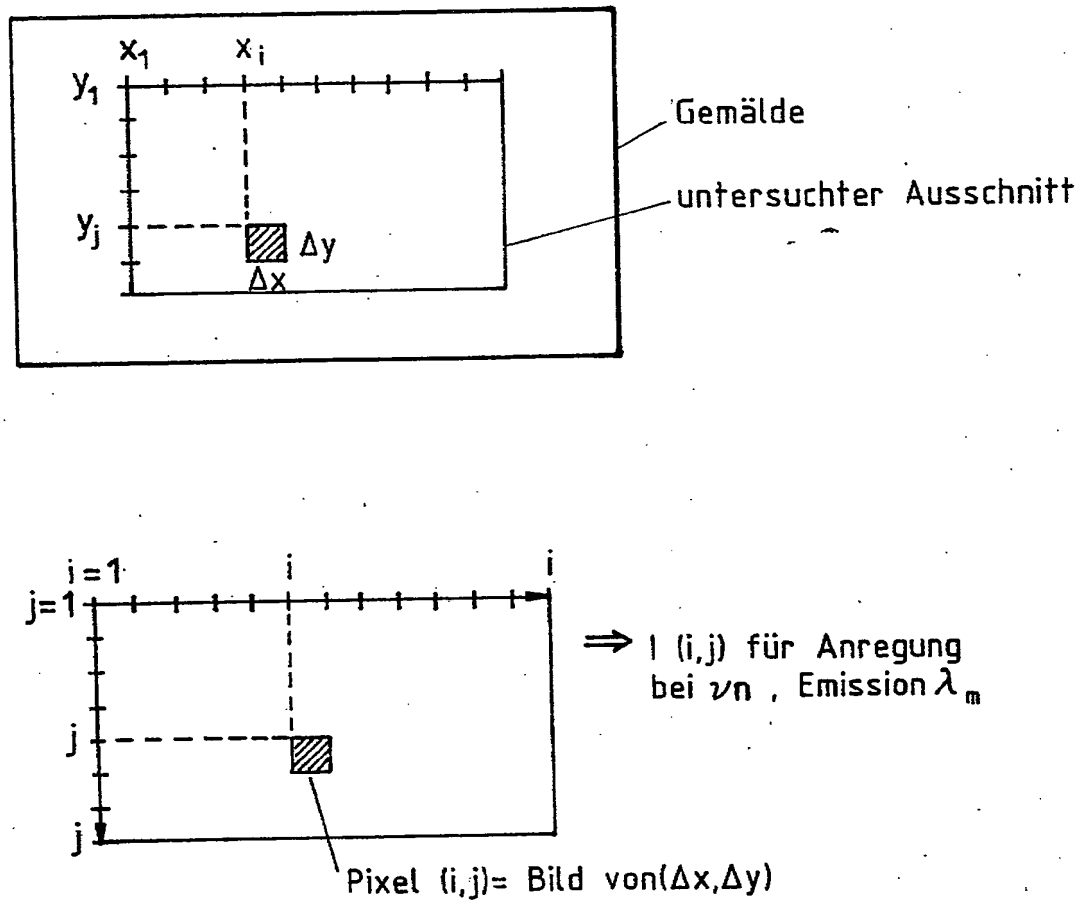


PA , PE = Polarisatoren für Anregung (PA) und Emission (PE)
ALQ = Anregungslichtquelle
G = Gemälde
O = Objektiv
FA , FE = Filter für Anregung (FA) und Emission (FE)
DK + C = digitale Kamera mit Computer
S = Speicher

DOCID: <DE__19802781A1_I_>

Nummer: DE 198 02 781 A1
Int. Cl.[6]: G 01 N 21/63
Offenlegungstag: 29. Juli 1999

Fig. 2



\SDOCID: <DE__19802781A1_I_>